

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-97679

(43)公開日 平成9年(1997)4月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 05 B 33/22

C 09 K 11/06

H 05 B 33/10

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

H 05 B 33/22

C 09 K 11/06

H 05 B 33/10

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平7-273676

(71)出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目6番1号

(22)出願日 平成7年(1995)9月28日

(72)発明者 金子 紀彦

東京都青梅市今井3丁目10番地6 カシオ  
計算機株式会社青梅事業所内

(72)発明者 逢坂 哲彌

東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大  
学理工学部内

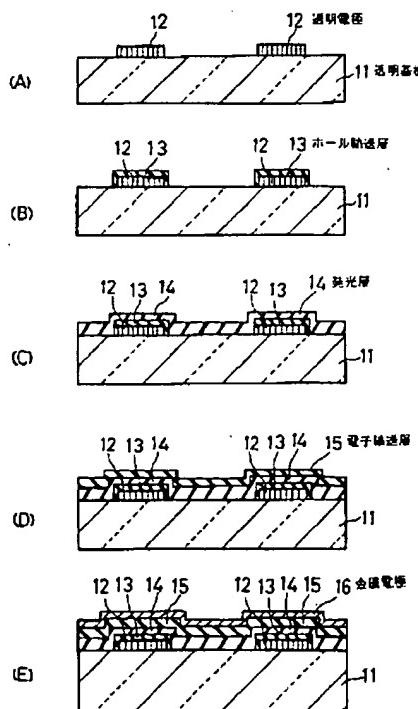
(74)代理人 弁理士 杉村 次郎

(54)【発明の名称】電界発光素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 電荷の注入、輸送性能に優れ、熱的にも安定性の高い共役系高分子を、電界発光素子の電荷輸送層として用いることを可能にする電界発光素子の製造方法を提供する。

【解決手段】ITOでなる透明電極12の表面に、電解重合により共役系高分子でなるホール輸送層13を形成する。その後、順次発光層14、電子輸送層15、金属電極16を形成する。このように電解重合によりホール輸送層13を形成することにより、電荷の注入、輸送性能に優れ、熱的にも安定性の高い共役系高分子を、電界発光素子の電荷輸送層として用いることが可能となり、特性の良好な電界発光素子を製造することが可能となる。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 相対向するアノード電極とカソード電極との間に、正孔輸送層と電子輸送層とを備えた電界発光素子の製造方法において、

前記正孔輸送層と前記電子輸送層の少なくとも一方は、電気化学法により前記アノード電極とカソード電極の少なくとも一方を覆うように形成することを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項2】 前記正孔輸送層と前記電子輸送層の少なくとも一方は、ポリオクチルチオフェンであることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子の製造方法。

【請求項3】 前記正孔輸送層と前記電子輸送層との間に発光層を形成することを特徴とする請求項1記載の電界発光素子の製造方法。

【請求項4】 前記アノード電極と前記カソード電極の少なくとも一方は複数であり、前記正孔輸送層と前記電子輸送層との少なくとも一方は前記アノード電極と前記カソード電極の少なくとも一方に対応するように複数であり互いに離間していることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子の製造方法。

【請求項5】 前記正孔輸送層と前記電子輸送層の少なくとも一方は、層厚が1～50nmであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電界発光素子の製造方法。

【請求項6】 前記正孔輸送層と前記電子輸送層との少なくとも一方は形成後、窒素乾燥処理と減圧加熱乾燥処理の少なくとも一方を行なうことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電界発光素子の製造方法。

【請求項7】 前記電気化学法は、前記アノード電極あるいはカソード電極を正孔輸送層形成材料或いは電子輸送層形成材料を含む重合液に浸漬させた後、前記電極に電圧を印加し、前記電極上に正孔輸送層或いは電子輸送層を覆うように形成する電解重合法であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の電界発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電界発光素子の製造方法に関し、さらに詳しくは、有機電界発光素子の製造に係る。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種の電界発光素子としては、図11に示すような構造のものが知られている。この電界発光素子は、同図に示すように、例えばガラスである透明基板1上に、例えばITO(インジウム酸化物)である透明電極(ホール注入電極)2が形成され、この透明電極2の上に順次、ホール(正孔)輸送層3、発光層4、電子輸送層5、金属電極6が積層された構成になっている。この電界発光素子におけるホール輸送層3、発光層4および電子輸送層5は、有機材料を真空蒸着して

薄膜状に形成されたものであり、このような有機材料を用いることにより良好な素子特性が得られている。特に、低分子有機材料として、ジアミン系材料であるTPDは高いホール輸送性を示し、現在の高輝度発光素子のほとんどにホール輸送層材料として用いられている。また、全く異なる材料系として、有機高分子材料を用いた発光素子も検討されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したTPDは、熱的安定性は低く、連続発光に伴う薄膜の再結晶化などにより、欠陥の発生や高抵抗化が起こり、製品レベルの寿命や安定性を得ることが困難であった。これについては、電荷注入界面をプラズマ処理などにより改質したり、より熱的安定性の高いスターバーストアミン系の材料の開発などがなされているが、現状では十分な成果が得られていない。

【0004】また、有機高分子材料を用いた発光素子は高分子LEDと称されており、多くのものはホール輸送層や電子輸送層のような電荷輸送層と発光層とを単層で兼ねているものが多い。現時点での輝度、効率などの初期性能としては、低分子材料を用いた発光素子のほうが、有機高分子材料を用いた発光素子よりも良い。しかし、安定性などの点では有機高分子材料を用いた発光素子のほうが、低分子材料を用いた発光素子に対して優位性があると考えられている。

【0005】しかし、このような有機高分子材料は、導電性高分子として研究されてきたことから高分子と言われる範疇のものであり、これらは剛直な主鎖を有し、一般に不溶、不融であることが多い。そこで、これらの材料を薄膜の塗布形成に用いるには、長い側鎖を付加して溶媒に可溶化を図る必要があるなどの問題点があった。また、このように長い側鎖を付加した場合、電荷の輸送性や熱的安定性が低下するといった問題があった。さらに、アノード電極に正孔輸送層を、或いはカソード電極に電子輸送層を形成する際、膜厚が厚すぎると発光強度が極端に小さくなってしまうため、できるかぎり薄く形成したいが、塗布法では、均一の膜厚にすることが困難であり、薄い膜厚で形成しようとすると電極上に電荷輸送層が島状になってしまったため、この電荷輸送層に発光

40 材料を設けて発光層とした場合や電荷輸送層上に発光層を設ける場合、発光効率が低かったり、表示ムラを生じてしまっていた。また、これらの発光素子では電界に応じた発光強度で発光するため多階調表示が可能であるが、マトリクス状に高精細な複数の画素に設定する場合、電荷輸送層を直接複数の電極上に連続して形成すると、画素ピッチが短いので隣合う電極の電界の影響を受けてしまい良好な多階調表示を行なうことが困難になるという問題があった。このため画素に応じて電荷輸送層をバターニングしていたが、フォトレジスト工程等により電荷輸送層が劣化してしまい、発光効率が低く、発光

50

3

寿命が短いという問題を生じていた。この発明の課題は、電荷の注入、輸送性能に優れ、熱的にも安定性の高い共役系高分子を電荷輸送層として用いることを可能にする電界発光素子の製造方法を得るにはどのような手段を講じればよいかという点にある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、相対向するアノード電極とカソード電極との間に正孔輸送層と電子輸送層とを備えた電界発光素子の製造方法において、前記正孔輸送層と電子輸送層の少なくとも一方は、電気化学法により前記アノード電極とカソード電極の少なくとも一方を覆うように形成することを特徴としている。請求項2記載の発明は、前記正孔輸送層と電子輸送層との間に発光層を形成することを特徴としている。請求項4記載の発明は、前記アノード電極とカソード電極の少なくとも一方は複数であり、前記正孔輸送層と電子輸送層との少なくとも一方は前記アノード電極とカソード電極の少なくとも一方に対応するように複数であり互いに離間していることを特徴としている。請求項5記載の発明は、前記正孔輸送層と電子輸送層の少なくとも一方は、層厚が1～50nmであることを特徴としている。請求項6記載の発明は、前記正孔輸送層と電子輸送層との少なくとも一方は形成後、窒素乾燥処理と減圧加熱乾燥処理の少なくとも一方を行なうことを特徴としている。請求項7記載の発明は、前記電気化学法は、前記アノード電極あるいはカソード電極を正孔輸送層形成材料あるいは電子輸送層形成材料を含む重合液に浸漬させた後、前記電極に電圧を印加し、前記電極上に正孔輸送層あるいは電子輸送層を覆うように形成する電解重合法であることを特徴としている。

【0007】この発明においては、電界重合反応法を用いて正孔輸送層または電子輸送層を形成するため、正孔または電子の注入や、電荷輸送性能に優れ、かつ熱的にも安定性の高い共役系高分子材料の使用が可能となる。このため、この発明においては、電界発光素子の発光開始電圧を低下させることが可能となり、また、発光効率や輝度を向上させることができる。さらに、熱的に安定性が高いため、素子の寿命を長くすることが可能となる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、この発明に係る電界発光素子の製造方法の詳細を図面に示す実施形態に基づいて説明する。

(実施形態1) 図1(A)～(E)は、この発明の実施形態1を示す工程断面図である。まず、本実施形態では、図1(A)に示すように、例えばガラスや合成樹脂などでなる透明基板11(寸法；15mm×75mm、厚さ0.7mm)上に、アノード電極としての、シート

50

4

抵抗が約 $6.0\Omega/cm^2$ のITO或いは酸化亜鉛アルミニウムでなる透明電極12をパターン形成する。次に、このように透明基板11上の透明電極12表面に、図2に示すような電解重合装置20を用いて、図1(B)に示すようなホール(正孔)輸送層13を形成する。

【0009】電解重合装置20は、図2に示すように、重合液21を入れた重合槽22を備え、この重合液21中に、それぞれ電源25に接続された、対極23、参照極24および透明基板11を入れるようになっている。

ここで、透明基板11上の透明電極12は、作用極となる。重合液21は、溶媒、支持電解質、および重合によりホール輸送層となるモノマーもしくはオリゴマー等を含んでいる。このような電解重合装置20を用いて、電解重合反応を行わせることにより、透明電極12の表面上にのみ共役系高分子からなるホール輸送層13を形成することができる。なお、電解重合により形成されたホール輸送層13は、この後必要に応じて、脱ドープ、洗净、乾燥、アニールなどの処理を施す。

【0010】モノマーとしては、チオフェン、3-n-ヘキシリチオフェン等のアルキルチオフェン、ベンゼン、フェニレンビニレン、チエニレンビニレン、ピロール、フラン、アニリン、フルオレン、カルバゾールなどの導電性有機材料、およびこれらの誘導体、そしてスチレン、アリルベンゼンなどのアレーン、およびその誘導体、さらにこれらの金属錯体などの少なくとも一種以上を用いることができる。

【0011】また、支持電解質としては、ナトリウムバーカロレート(過塩素酸ナトリウム)、リチウムバーカロレート、テトラブチルアンモニウムバーカロレート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの中、その他の塩基、酸などを用いることができる。

【0012】さらに、溶媒としては、上記したモノマーと支持電解質とを溶解する適当な溶媒として、水、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、テトラヒドロフラン・プロピレンカーボネイトなどのうちの1種類、または複数種類を混合したものを用いることができる。

【0013】次に、図1(C)に示すように、ホール輸送層13を形成した透明基板11の上に全面に発光層14を、例えば真空蒸着法や塗布法などの方法を用いて形成する。この発光層14としては、A1q3(トリス(8-キノリール)アルミニウム錯体)や、低分子または高分子の分散型発光層を用いることができる。次に、図1(D)に示すように、発光層14の上に、電子輸送層15を真空蒸着法や塗布法を用いて形成する。この電子輸送層15は、例えばA1q3、この他オキサジアゾール系化合物を用いることができる。その後、電子輸送層15の上にカソード電極としての金属電極16を真空蒸着法にて形成する。この金属電極16としては、例えばインジウム(I n)、マグネシウム(Mg)、アルミ

5

ニウム(A1)、カルシウム(Ca)、リチウム(Li)、金(Ag)などや、これらからなる合金を用いることができる。また、これらにアルカリ金属元素を含ませても良い。

【0014】この発明の実施形態1における電解重合法を図6に示すとともに以下に説明する。本実施形態では、同図に示すように、アノード電極としての、ITOでなる透明電極41上に、ホール輸送層42をポリオクチルチオフェン(以下、PAT8と称する)で形成したことを特徴とする。このPAT8でホール輸送層42を形成するために、図2に示した電解重合装置20を用いる。なお、重合液21はモノマーとして、オクチルチオフェンを0.1M~1M、溶媒としては、アセトニトリル、支持電解質としてナトリウムバーコロレート0.1~1Mを用いる。表面にパターニングされた複数の透明電極12が設けられた透明基板11は、電源25の配線26に接続された支持部材27で保持されている。透明基板11の下方には、重合液21が満たされた重合槽22が配置され、重合液21中にはそれぞれ電源25に接続された白金からなる対極23と塩橋を介してAg/AgClからなる参照極24とか配されている。なお、電源25は、ポテンショスタット(コントロール電源)とクーロンメータ(電気量測定機)とから構成されている。

【0015】ここで、透明基板11は、支持部材27とともに下降し、透明電極12を重合槽22中の重合液21に浸漬させる。次いで電源25から所定の値の電圧をそれぞれ対極23及び配線26、支持部材27を介して透明電極12に印加すると、重合液21中のモノマーが透明電極12上で電解重合により重合し、ホール輸送層13Aが透明電極12表面に均一な膜厚で形成される。ホール輸送層13A形成後、支持部材26の上昇とともに透明基板11を上昇させ重合槽22から引き出した後、窒素フロー及び150°Cで真空加熱し乾燥処理を行なった。そして、発光層43としては、ポリビニルカルバゾール(PVCz)にビスナフチルオキサジアゾール(BND)およびクマリン6を分散し、これをディップコート法にて形成する。また、金属電極44は、アルミニウムを蒸着して形成する。本実施形態では、電解重合反応で形成したPAT8でなるホール輸送層13の厚さは、約10~500Åであり、発光層14の厚さは約500~600Åに設定した。なお、発光部の直径を4mmとした。

【0016】次に、このようにして製造された図6(A)に示す電界発光素子と、図6(B)に示すようにPAT8でなるホール輸送層42を備えない構造の電界発光素子と、に示すように順方向バイアスを印加することで、どちらの素子からも明るいグリーンの発光が得られた。このグリーンの発光スペクトルは、メタノール溶液に溶解したクマリン6の蛍光スペクトルと実質的に一

6

致しており、この発光は、ホールと電子の再結合によるクマリン6からの発光と考えられる。

【0017】図7は、PAT8でなる層がない素子とある素子(本実施形態)の電圧-輝度特性を示している。図7中の(a)\*は窒素フロー及び150°Cで真空加熱し乾燥処理を行なった素子で、(a)は上記乾燥工程を行なわなかった素子で、(b)は電解重合層(PAT8)を設けなかった素子の特性曲線である。PAT8層がない素子では、発光開始電圧が約13Vで最大輝度は約10cd/m<sup>2</sup>であった。これに対し、本実施形態では8Vより明るい発光を確認でき、発光強度は約100cd/m<sup>2</sup>であった。このように、ITO層(透明電極41)とPVCz層(発光層43)との間に、PAT8層(ホール輸送層42)を介在させることにより、発光開始電圧は5V低下し、発光強度は約十倍になった。特に図7(a)\*に示すように、このPAT8の乾燥工程はEL特性を著しく向上させた。発光は、図7の(b)の素子より低い8Vで開始し、その発光強度は70倍である700cd/m<sup>2</sup>に達した。

【0018】図8は、PAT8の電荷量(膜厚)に対するV-L特性の依存性を示している。定電流80μA/cm<sup>2</sup>で時間を振って形成したPAT8層を用いた場合、それぞれ異なった特性が得られた。最も良い特性が得られたのは重合時間が1分のもの(膜厚20nm)であった。実用的な発光強度は、PAT8の膜厚が1nm~50nm、好ましくは10nm~40nm、より好ましくは15~25nmのとき得られた。重合時間が1分よりも大きくなると発光開始電圧は徐々に上昇し、発光強度は低くなつた。これは、ITO層とA1層との間の抵抗が増加したためと考えられる。しかしながら、重合時間が30秒と短く、PAT8の抵抗が低い場合には、重合が十分でなく電極上に島状に輸送層が形成され、発光効率が低下してしまい、特性はPAT8がない場合とほぼ同様な高い発光開始電圧と低い輝度であった。

【0019】図9は、ITO層上にPAT8層を形成したもの透過スペクトルを示している。また、図10はPAT8を用いた素子(本実施形態)の発光スペクトルを示している。このELスペクトルは、クマリン6のPLスペクトルとよく似ており、そしてPAT8フィルムの吸収による発光スペクトルの変化は起こされていない。よって、PAT8層は、透明なホール輸送層として機能することが判る。

【0020】上記したように本実施形態は、電解重合による最適化された膜厚に制御されたPAT8を乾燥処理を行いホール輸送層として採用したため、高輝度、低発光開始電圧を実現できる。この素子特性は、電解重合での電荷量に依存する。このため、電解重合に伴う各種パラメータを制御することにより、EL特性の向上が可能となる。

【0021】以上の実施形態1の製造工程について説明

したが、本実施形態によれば、ホール輸送層13に、ホールの注入や、輸送性能に優れ、かつ熱的にも安定性の高い共役系高分子材料の使用が可能となる。このため、本実施形態においては、発光開始電圧を低下させることができることとなり、また、発光効率や輝度を向上させることができる。さらに、本実施形態においては、熱的に安定性が高いため、素子の寿命を長くすることができる。なお、本実施形態においては、ホール輸送層13を1層としたが、図3に示すように、電解重合反応により形成されたホール輸送層13Aと、低分子有機物でなるホール輸送層13Bと、を積層する構成としてもよい。

【0022】(実施形態2) 図4(A)～(E)は、この発明の実施形態2を示す工程断面図である。まず、本実施形態においては、図4(A)に示すように、例えはエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、セラミック、ガラス織維、またはそれらの複合物からなる絶縁基板31の上に、例えは蒸着法やスパッタ法を用いて形成した金属膜をパターン形成して、カソード電極としての金属電極32とする。この金属電極32の材料としては、例えはインジウム(In)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、リチウム(Li)、金(Ag)などや、これらからなる合金を用いるが、この他の材料として、仕事関数の低い金属酸化物などによる透明材料を用いてもよい。

【0023】この金属電極32の表面に、図2に示した電解重合装置20を用いて、電子輸送層33を形成する。本実施形態においても、モノマーとしては、チオフェン、アルキルチオフェンをはじめとし、ベンゼン、ビロール、フラン、アニリン、フルオレン、カルバゾールなどの導電性高分子材料、およびこれらの誘導体、そしてスチレン、アリルベンゼンなどのアレーン、およびその誘導体、さらにこれらの金属錯体などを用いることができる。また、支持電解質としては、ナトリウムパークロレート、リチウムパーカロレート、テトラブチルアンモニウムパーカロレート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの塩、その他の塩基、酸などを用いることができる。さらに、溶媒としては、上記したモノマーと支持電解質とを溶解する適当な溶媒として、水、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、テトラヒドロフランなどのうちの1種類、または複数種類を混合したものを使うことができる。

【0024】次に、全面に発光層34を、例えは真空蒸着法や塗布法などの方法を用いて形成する。この発光層34としては、Alq<sub>3</sub>(トリス(8-キノリール)アルミニウム錯体)や、低分子または高分子の分散型発光層を用いることができる。

【0025】その後、この発光層34の上に、ホール輸送層35を例えは真空蒸着法や塗布法などの手法を用いて形成する。このホール輸送層35の材料は、TPDや

ジアミン系化合物、スターバーストアミン系化合物などを用いることができる。次に、これら有機層の上にアノード電極としての透明電極36をITOを用いて形成する。このようにして本実施形態の電界発光素子の製造が完了する。

【0026】上記したように、本実施形態では、電子輸送層33を電解重合反応により形成したことにより、従来用いることができなかつた、電子の注入、輸送性能に優れ、熱的にも安定性の高い、共役系高分子の使用が可能になる。このため、電界発光素子の発光開始電圧の低下、発光効率や輝度の向上、および安定性の改善を実現することができる。なお、図5に示すように、電子輸送層33を、電解重合でなる電子輸送層33Aと、低分子有機物でなる電子輸送層33Bと、を積層して構成してもよい。

【0027】以上、各実施形態を説明したが、この発明はこれらに限定されるものではなく、構成の要旨に付随する各種の設計変更が可能である。上記各実施形態では、電気化学法として電解重合法を用いたが、本発明はこれに限ることなく、電解合成法、電着塗装法、電気泳動法等の手法を採用してもよい。また、上記各実施形態では、発光層と正孔輸送層と電子輸送層とをそれぞれ別の層として設けたいわゆるダブルヘテロ構造の発光素子について説明したが、正孔輸送層或いは電子輸送層のいずれか一方を発光層とする、いわゆるシングルヘテロ構造の発光素子にも同様に適用できる。また、透明電極と正孔輸送層との密着性を向上させるために、電解重合前に透明電極をシラン系、チタネット系カップリング剤で処理してもよい。また電子輸送層は発光効率を向上させるため低仕事関数の金属を用いているが、この上に電解重合法により電子輸送層を形成する場合は、電子輸送層が酸化により電極として劣化しすぎない程度の電圧を印加する必要がある。なお、アノード電極及びカソード電極はストライプ形状にしてもよく、また、電解重合により形成された電荷輸送層に接触する電極をマトリクス状に形成しそれぞれにTFT等のスイッチング素子を接続させ他方の電極を一枚形成してアクティブ駆動させてもよい。上記各実施形態では、発光層に含有される色素としてはクマリン系の蛍光色素を適用し緑色を発光させる電界発光素子であったが、これに限らず異なる色或いは複数の色を発光させるため、ペリレン系、オキサゾール系、オキサジン系、ナフタレン系、キノロン系等及びその誘導体の蛍光色素、さらにはカチオン系、アニオン系の一種または複数種が用いられてもよい。

#### 【0028】

【発明の効果】以上の説明から明らかのように、この発明によれば、電荷の注入、輸送性能に優れ、熱的にも安定性の高い共役系高分子を、電界発光素子の電荷輸送層として用いることを可能にするという効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

9

【図1】(A)～(E)は本発明の実施形態1を示す工程断面図。

【図2】電解重合装置の説明図。

【図3】実施形態1の変形例を示す斜視図。

【図4】実施形態2の工程断面図。

【図5】実施形態2の変形例を示す斜視図。

【図6】(A)は実施形態1を示す説明図、(B)は比較例を示す説明図。

【図7】PAT8層を有する実施形態1と、PAT8を有しない比較例の発光強度と電圧との関係を示すグラフ。

【図8】ホール輸送層の電解重合時間の違いによる発光強度と電圧との関係を示すグラフ。

【図9】実施形態1の透過率と波長との関係を示すグラフ。

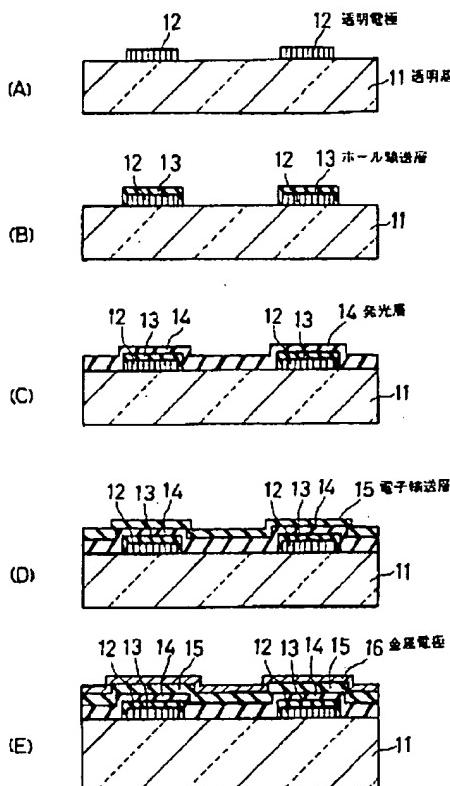
【図10】実施形態1の発光強度と波長との関係を示すグラフ。

【図11】従来の電界発光素子の構造を示す斜視図。

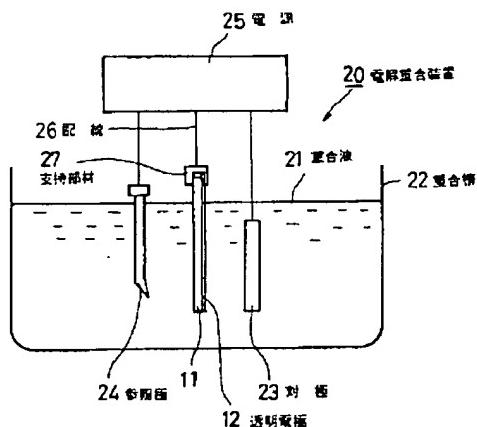
【符号の説明】

- |    |        |
|----|--------|
| 12 | 透明電極   |
| 13 | ホール輸送層 |
| 14 | 発光層    |
| 15 | 電子輸送層  |
| 16 | 金属電極   |
| 20 | 電解重合装置 |
| 32 | 金属電極   |
| 33 | 電子輸送層  |
| 34 | 発光層    |
| 35 | ホール輸送層 |
| 36 | 透明電極   |

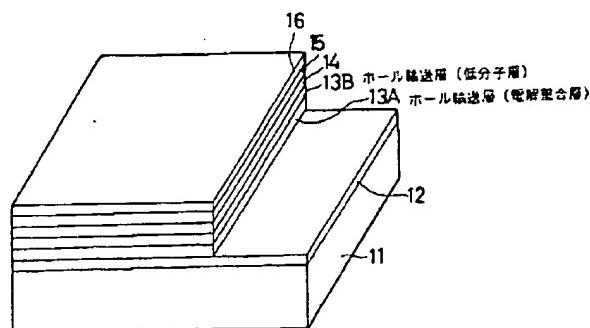
【図1】



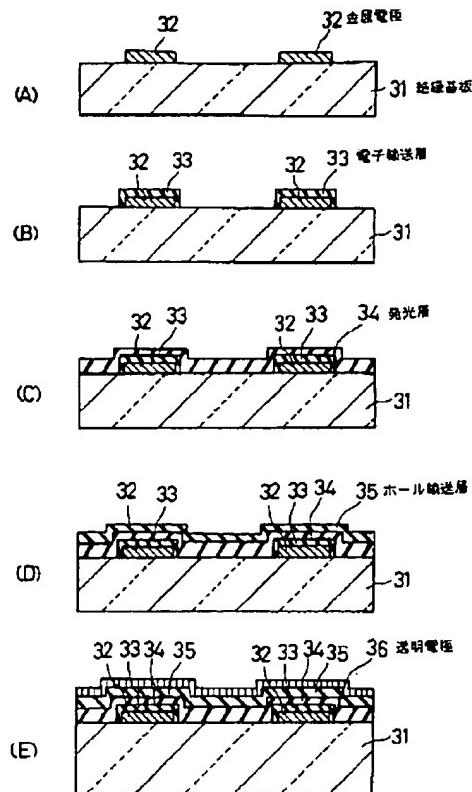
【図2】



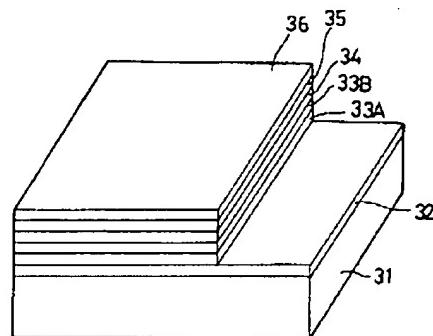
【図3】



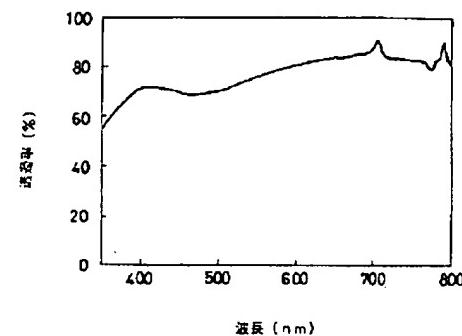
【図4】



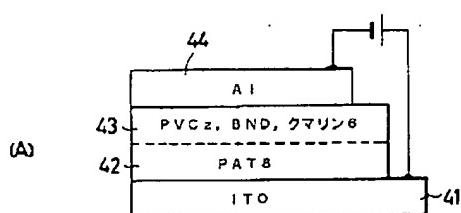
【図5】



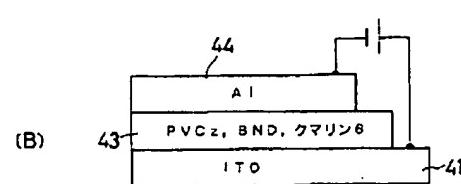
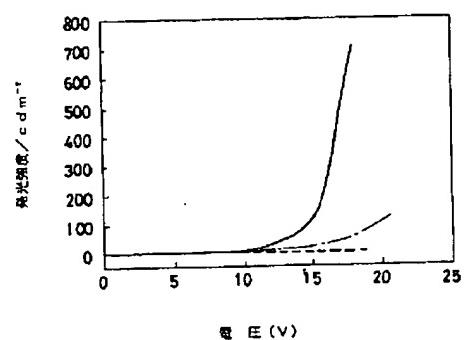
【図9】



【図6】

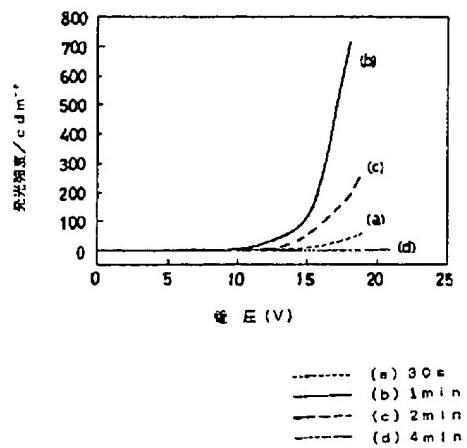


【図7】

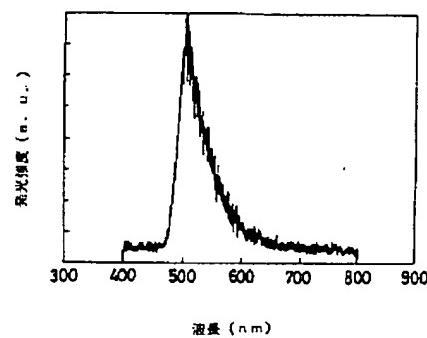


— (a) \*  
- - - (a)  
- · - (b)

【図8】



【図10】



【図11】

